

Макрогетероциклы: синтез и применение

Койфман О.И.,^{*а,б} Агеева Т.А.,^а Шейнин В.Б.^б

^а НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета, пр. Энгельса 7, Иваново. Факс: (4932)41-66-93; тел: (4932)41-66-93; E-mail: koifman@isuct.ru

^б Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, Иваново

В докладе рассмотрены основные стратегии направленного синтеза макрогетероциклов различной структуры обладающих необходимыми функциональными свойствами.

Макрогетероциклы представляют собой органические циклические соединения, состоящие из нескольких остатков карбо- или гетероциклических диаминов, пиррольных или изоиндолных гетероциклов, соединенных в макроцикл метиновыми или аза-мостиками. Наиболее значимыми представителями этого класса соединений являются природные тетрапиррольные макрогетероциклы – хлорофилл и гем, благодаря которым осуществляются важнейшие функции в жизнедеятельности живых существ. Уникальные свойства этих соединений побудило к созданию большого количества их синтетических аналогов, начиная от фталоцианинов, порфиразинов порфиринов.

Все макрогетероциклы могут быть получены либо конденсацией составляющих их гетероциклов либо специфическими методами, основанными на поэтапном формировании их структуры. Стратегия синтеза этих соединений зависит от типа заместителей и симметрии макрогетероцикла.

В докладе приводятся основные стратегии направленного синтеза макрогетероциклов различной структуры, обладающих необходимыми функциональными свойствами.

Металлокомплексы макрогетероциклических соединений могут быть получены как в процессе формирования макрогетероцикла (темплатный синтез), так и путем взаимодействия безметалльного соединения с солями металлов в растворах.

Все группы макрогетероциклических соединений обладают уникальными свойствами, позволяющими использовать их в качестве высокоэффективных красителей, катализаторов промышленно важных окислительно-восстановительных процессов, переносчиков малых молекул, полупроводников, хемосенсоров, фотопреобразователей, препаратов для диагностики и фотодинамической терапии онкологических заболеваний и во многих других областях.

Варьирование структуры макрогетероцикла, системы периферических заместителей, симметрии макрогетероцикла и природы металла в его координационном центре позволяет целенаправленно получать новые функциональные материалы. Характерной особенностью макрогетероциклов и их металлокомплексов является склонность к образованию самоорганизующихся молекулярных ансамблей. Химическая модификация

макрогетероциклических соединений, введение функциональных заместителей, отвечающих за определенные виды межмолекулярных взаимодействий, позволяют управлять самосборкой этих соединений в супрамолекулярные ансамбли с определенной функциональностью. Примером может служить мезо-тетракис(4-сульфонатофенил)порфин, обладающий четко выраженной способностью к рН-зависимой самоорганизации, которая в свою очередь приводит к образованию наноразмерных J-агрегатов. Этот процесс сопровождается существенными изменениями электронных и оптических свойств, что создает предпосылки для создания на их основе рН-откликающихся оптохемосенсорных материалов.

Высокая стабильность синтетических макрогетероциклических соединений позволяет использовать их в качестве удобных мономеров для получения полимеров как полимеризационного, так и поликонденсационного типов. Методы введения и модификации периферических заместителей с использованием реакций алкилирования, ацилирования, диазотирования и дальнейшего превращения диазогруппы позволяют целенаправленно получать мономеры на основе макрогетероциклических соединений с требуемым набором функциональных групп и необходимыми физико-химическими свойствами.

Успехи препаративной химии макрогетероциклов в настоящее время открывают путь к синтезу практически неограниченного количества полимер-связанных соединений. В качестве полимер-носителей сегодня широко используются органические полимеры линейной и сетчатой структуры. Макрогетероциклы и их металло-комплексы способны образовывать как гомополимеры так и сополимеры с различными виниловыми сомономерами и могут быть частью полимерной цепи, сшивающим фрагментом или концевыми группами, придавая специфические свойства полимеру. Это открывает путь к получению практически неограниченного числа функциональных полимерных материалов обладающих уникальными свойствами, присущими макрогетероциклам.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 10-03-00967 и 11-03-01000.